



(19)

200108168

(11) Publication number:

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 11301254

(51) Intl. Cl.: D21H 17/59 D21H 17/06 D21H
17/07 D21H 17/14 D21H 21/22

(22) Application date: 22.10.99

(30) Priority: 28.12.98 12.07.99 JPJP
1037304111198010(43) Date of application 27.03.01
publication:(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: TADOKORO TAKAAKI
IKEDA YASUSHI
NISHIMORI TOSHIYUKI
TAKAHASHI HIROMICHI

(74) Representative:

(54) PAPER QUALITY
IMPROVING AGENT FOR
PAPER MAKING

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inner addition type paper quality-improving agent that can make paper sheets having increased standard bulkiness, whiteness, opacity by selecting the compounds that have the paper quality-improving effect higher than specific values in the syneresis, bulkiness and optical properties.

SOLUTION: A compound that has two or more of the paper quality-improving effects that satisfies the following requires: a syneresis degree of $\geq 4\%$, according to the formula: the syneresis degree in $\% = (\square 0 - \square) (\square$

BEST AVAILABLE COPY

is a water content in % of the wet paper after 5 pts.wt. of a compound as a paper quality-improving agent is added to 100 pts.wt. of pulp; and $\square 0$ is the water content in %, when the compound is not added); the increase in the standard bulkiness is ≥ 0.02 g/cm³; the increase in the standard whiteness is ≥ 0.5 point; and the increase in the standard opacity is ≥ 0.5 point are selected from compounds, for example, organosiloxane, glycerol ether, amide, amine (and acid salt, thereof), quaternary ammonium salt, imidazole and esters from polyhydric alcohol and fatty acid (alkylene oxide adducts) to produce the objective paper quality-improving agent.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

DELPHION

No active trail

Select CR

Select CR

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

Help

The Delphion Integrated View: INPADOC RecordBuy Now: ☒ PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: ☐ Create new Work File ☒ AddView: Jump to: ☒ Go to: [Derwent](#)☒ [Email this to a friend](#)Title: **JP03283248B2:**[[Derwent Title](#)]Country: **JP** JapanKind: **B2** Published registered Patent Specification ¹ (See also: [JP2001081687A2](#))[High Resolution](#)

Inventor: None

Assignee: None

Published /
Filed: **2002-05-20 / 1999-10-22**Application Number: **JP1999000301254**IPC Code: **D21H 17/59; D21H 17/06; D21H 17/07; D21H 17/14; D21H 21/22;**

ECLA Code: None



Priority Number: **1999-10-22 JP1999000301254****1998-12-28 JP1998000373041****1999-07-12 JP1999000198010**

INPADOC Legal Status: None

Buy Now: [Family Legal Status Report](#)Designated Country: **AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE**

Family:

Buy PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	JP2001081687A2	2001-03-27	1999-10-22	PAPER QUALITY IMPROVING AGENT FOR PAPER MAKING
<input checked="" type="checkbox"/>	JP2001055686A2	2001-02-27	1999-08-09	PRODUCTION OF PULP SHEET
<input checked="" type="checkbox"/>	JP03283248B2	2002-05-20	1999-10-22	
<input checked="" type="checkbox"/>	JP03283246B2	2002-05-20	1999-08-09	
<input checked="" type="checkbox"/>	ID0025442A	2000-10-05	1999-12-24	PENINGKATAN KUALITAS UNTUK PEMBUATAN KERTAS DAN METODA UNTUK MEMPRODUKSI LEMBARAN KERTAS
				Quality improver for papermaking

	EP1016755A3	2003-01-22	1999-12-27	and method for producing pulp sheet
	EP1016755A2	2000-07-05	1999-12-27	Quality improver for papermaking and method for producing pulp sheet
<input checked="" type="checkbox"/>	CA2293198AA	2000-06-28	1999-12-23	PAPER QUALITY IMPROVER FOR PAPERMAKING AND METHOD FOR PRODUCING PULP SHEET
8 family members shown above				

Other

CHEMABS 133(07)090919Y DERABS C2000-444289

Abstract Info:



Gallery...



Nominate this for the

THOMSON

Copyright © 1997-2005 The Thomson Corporation

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3283248号
(P3283248)

(45) 発行日 平成14年5月20日 (2002. 5. 20)

(24) 登録日 平成14年3月1日 (2002. 3. 1)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

D 2 1 H 17/59

17/06

17/07

17/14

21/22

D 2 1 H 17/59

17/06

17/07

17/14

21/22

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平11-301254

(22) 出願日

平成11年10月22日 (1999. 10. 22)

(65) 公開番号

特開2001-81687 (P2001-81687A)

(43) 公開日

平成13年3月27日 (2001. 3. 27)

審査請求日

平成11年11月24日 (1999. 11. 24)

(31) 優先権主張番号

特願平10-373041

(32) 優先日

平成10年12月28日 (1998. 12. 28)

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(31) 優先権主張番号

特願平11-198010

(32) 優先日

平成11年7月12日 (1999. 7. 12)

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(73) 特許権者 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者

田所 敬章

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社
研究所内

(72) 発明者

池田 康司

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社
研究所内

(72) 発明者

西森 俊之

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社
研究所内

(74) 代理人

100063897

弁理士 古谷 馨 (外3名)

審査官 中島 庸子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抄紙用紙質向上剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記に定義する離水度が4%以上となる化合物であって、且つ下記(i)～(iii)の何れか2つ以上の紙質向上効果をもたらす化合物からなり、抄紙工程以前で内添される抄紙用紙質向上剤。

(i) 標準嵩向上度が0.02 g/cm³以上

(ii) 標準白色度向上度が0.5ポイント以上

(iii) 標準不透明度向上度が0.5ポイント以上

離水度 (%) = (α₀ - α) / α₀ × 100

α : 抄紙用紙質向上剤となる化合物をパルプ100重量部に対し5重量部添加して抄紙して得た湿潤シートの含水率

α₀ : 抄紙用紙質向上剤となる化合物をパルプに添加しないで抄紙して得た湿潤シートの含水率

【請求項2】 化合物が、(A) オルガノシロキサン、(B)

グリセリルエーテル、(C) アミド、(D) アミン、(E) アミン酸塩、(F) 4級アンモニウム塩、(G) イミダゾール、(H) 多価アルコールと脂肪酸のエステル、及び(I) 多価アルコールと脂肪酸のエステルであって、当該エステル1モル当たり平均で0モル超12モル未満の炭素数2～4のアルキレンオキシド基を有するアルキレンオキシド付加エステルからなる群から選ばれる請求項1記載の抄紙用紙質向上剤。

【請求項3】 (a) アニオン界面活性剤及び(b) カチオン界面活性剤から選ばれる一種以上の化合物を含有する請求項1又は2記載の抄紙用紙質向上剤。

【請求項4】 請求項1又は2記載の化合物(カチオン性化合物、アミン、アミンの酸塩及び両性化合物を除く)からなる抄紙用嵩向上剤。

【請求項5】 請求項1又は2記載の化合物からなる抄

紙用白色度向上剤。

【請求項6】 請求項1又は2記載の化合物からなる抄紙用不透明度向上剤。

【請求項7】 抄紙工程以前の何れかにおいて、請求項1～3の何れか記載の抄紙用紙質向上剤を添加するパルプシートの製造方法。

【請求項8】 抄紙工程以前の何れかにおいて、請求項1～3の何れか記載の抄紙用紙質向上剤と該抄紙用紙質向上剤のパルプシートへの定着を促進する剤とを添加するパルプシートの製造方法。

【請求項9】 抄紙工程以前の何れかにおいて、請求項1～3の何れかの抄紙用紙質向上剤を添加して製造されるパルプシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パルプ原料を抄紙して得られたシートの嵩、白色度や不透明度のような光学的特性を向上させることのできる抄紙用紙質向上剤に関する。

【0002】

【従来の技術】地球環境保護の面から、パルプの使用量削減が求められ、その結果、紙の軽量化と古紙パルプの増配合が求められている。しかしながら、単に紙中のパルプ量を削減して得られる紙は、紙が薄くなることによる不透明度低下が起こり品質の劣るものとなる。また、紙中のパルプ量を低減させる軽量化では、板紙のように厚さの三乗に比例する剛度を要求される紙では、剛度が低下し望ましくない。一方、古紙パルプの配合比率を高めると、古紙パルプ中の残インキ等による白色度の低下や、リサイクル過程でパルプ自体が細くなること等により紙厚が低下し不透明度低下が起こる。従って、紙中のパルプ量を削減すると共に古紙パルプの配合比率を高くすると、得られる紙の不透明度及び白色度が一段と低下する。また、白色度の低下をもたらす古紙パルプを脱墨や漂白により白色度を高めると得られた紙の不透明度は更に減少し好ましくない。

【0003】軽量化による厚さの低下を防止することを目的として、従来より種々の嵩向上方法が試みられてきた。例えば、プレス圧を低くする製造方法は、平滑性が低下し印刷適性が劣るという問題がある。また、架橋パルプを用いる（特開平4-185792号等）、合成繊維と混抄する（特開平3-269199号等）、パルプ繊維間に無機物等の充填物を満たす（特開平3-124895号等）、空隙をもたらす（特開平5-230798号等）等の方法も挙げることができるが、パルプのリサイクルが不可能であったり、紙の平滑度が損なわれたりする。また、紙用嵩高剤としては、特定のアルコール及び／又はそのポリオキシアルキレン付加物（W098/03730号）が知られている。更に嵩高剤として市販されている脂肪酸ポリアミドポリアミン型の性能は十分でない。

【0004】一方、不透明度、白色度を向上させるために、炭酸カルシウム、カオリン、ホワイトカーボン等の無機填量を多量（例えば5～20重量%）に添加する方法が当業界で実施されている。しかしながら、単に無機填量を多量に添加すると紙の重量増加が著しい。たとえパルプ量を削減して無機填量を添加しても、紙の軽量化を達成できない。特に古紙パルプに無機填量を添加する場合は多量必要となり、紙の軽量化は益々困難となる。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、紙の軽量化と古紙パルプの増量に伴う前記諸問題を解決することであり、具体的には、パルプ表面を改質することで、嵩向上、白色度向上及び不透明度向上の少なくとも2つを達成する抄紙用紙質向上剤を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記に定義する離水度が4%以上となる化合物であって、且つ下記

20 (i)～(iii)の何れか2つ以上の紙質向上効果をもたらす化合物からなり、抄紙工程以前で内添される抄紙用紙質向上剤を提供する。

(i) 標準嵩向上度が0.02 g/cm³以上

(ii) 標準白色度向上度が0.5ポイント以上

(iii) 標準不透明度向上度が0.5ポイント以上

離水度(%) = $(\alpha_0 - \alpha) / \alpha_0 \times 100$

α : 抄紙用紙質向上剤となる化合物をパルプ100重量部に対し5重量部添加して抄紙して得た湿潤シートの含水率

30 α_0 : 抄紙用紙質向上剤となる化合物をパルプに添加しないで抄紙して得た湿潤シートの含水率

【0007】本発明における離水度、標準嵩向上度、標準白色度向上度及び標準不透明度向上度の測定方法を詳述する。

【0008】〔離水度の測定方法〕

(A) 使用パルプ

JIS P 8209のパルプ試験用すき紙の調製法により調製したすきパルプシートのハンター白色度（JIS P 8123）が80±5%であるブナ由来の広葉樹晒しパルプ（以後、LBKPという）を使用する。

40 (B) 離水度の測定

① LBKPを、25±3℃で一定量をビーターにて離解そしてカナダ標準濃度（JIS P 8121）で460±10mlに叩解してパルプ濃度が1.0重量%のLBKPスラリーを得る。このパルプスラリーを抄紙後のシートのLBKP分の坪量が80±2 g/m²になるように量り取ってから、硫酸アルミニウムでpHを4.5に調製した後、抄紙用紙質向上剤の1.0重量%のエタノール溶液をパルプ100重量部に対して5重量部（純分）添加し、丸型タッピ抄紙機にて150メッシュワイヤー（面積200cm²）で抄紙し湿潤シートを得る。湿潤シートの上に坪量320±20 g/m²のろ紙

(直径185mm) 2枚を重ね、更にその上にコーチプレートを重ねコーチングした後、湿潤シートを取り出す。次いで湿潤シートを前記のろ紙2枚で上下をはさみ、圧力 $340 \pm 10 \text{ kPa}$ で5分間プレスする。プレス後、速やかに湿潤シートの重量 w (g)を秤量する。次に $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 、60分間乾燥し、得られた乾燥シートの重量 W_d (g)を秤量する。

②上記で求めた W 、 W_d から、(1)式により含水率 α (%)を求める。

$$\alpha (\%) = (W - W_d) / W \times 100 \quad (1)$$

また、抄紙用紙質向上剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして求めた含水率を α_0 とする。

③上記で求めた含水率 α 、 α_0 から、下式(2)より離水度を求める。

$$\text{離水度} (\%) = (\alpha_0 - \alpha) / \alpha_0 \times 100 \quad (2)$$

【0009】〔標準嵩向上度の測定方法〕

①LBKPを、 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ で一定量をビーターにて離解してカナダ標準濾水度(JIS P 8121)で $460 \pm 10 \text{ ml}$ に叩解してパルプ濃度が1.0重量%のLBKPスラリーを得る。このパルプスラリーを抄紙後のシートのLBKP分の坪量が $80 \pm 0.5 \text{ g/m}^2$ になるように量り取ってから、硫酸アルミニウムでpHを4.5に調製した後、抄紙用紙質向上剤の1.0重量%のエタノール溶液をパルプ100重量部に対して0.5重量部(純分)添加し、丸型タツピ抄紙機にて150メッシュワイヤー(面積 200 cm^2)で抄紙し湿潤シートを得る。湿潤シートの上に坪量 $320 \pm 20 \text{ g/m}^2$ のろ紙(直径185mm) 2枚を重ね、更にその上にコーチプレートを重ねコーチングした後、湿潤シートを取り出す。次いで湿潤シートを前記のろ紙2枚で上下をはさみ、圧力 $340 \pm 10 \text{ kPa}$ で5分間プレスする。プレス後、シートのみ鏡面ドライヤーを用い $105 \pm 3^\circ\text{C}$ で2分間乾燥する。乾燥されたシートを $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $65 \pm 2\%$ の条件で5時間調湿する。

②調湿されたシートの重量を測定し、下記計算式(3)により坪量(g/m^2)を求める。

$$\text{坪量} (\text{g/m}^2) = \text{シート重量} / 0.02 \quad (3)$$

次に調湿されたシートの厚さを、紙用マイクロメータを用いて圧力 $54 \pm 5 \text{ kPa}$ で、10カ所測定し、得られる平均値を厚さ(mm)とする。

③上記で得られた坪量と厚さから緊度 d (g/cm^3)を下式(4)により求める。

$$d = (\text{坪量}) / (\text{厚さ}) \times 0.001 \quad (4)$$

また、抄紙用紙質向上剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして求めた緊度を d_0 とする。

④上記で求めた緊度 d 、 d_0 から、下式(5)より標準嵩向上度を求める。

$$\text{標準嵩向上度} (\text{g/cm}^3) = d_0 - d \quad (5)$$

【0010】〔標準白色度向上度の測定方法〕

①標準嵩向上度の測定方法の①と同じ。

②調湿されたシートはJIS P 8123、ハンター白色度により白色度 B を測定する。また、抄紙用紙質向上剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして得られた白色度を B_0 とする。

③上記で求めた白色度 B 、 B_0 から、下式(6)より標準白色度向上度を求める。

$$\text{標準白色度向上度 (ポイント)} = B - B_0 \quad (6)$$

【0011】〔標準不透明度向上度の測定方法〕

10 ①標準嵩向上度の測定方法の①と同じ。

②調湿されたシートはJIS P 8138Aにより不透明度 P を測定する。また、抄紙用紙質向上剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして得られた不透明度を P_0 とする。

③上記で求めた不透明度 P 、 P_0 から、下式(7)により標準不透明度向上度を求める。

$$\text{標準不透明度向上度 (ポイント)} = P - P_0 \quad (7)$$

【0012】このように、所定の方法により1.0重量%のLBKPスラリーを調製し、①対パルプ5重量%の添加で離水度を測定する、②対パルプ0.5重量%の添加で標準嵩向上度、標準白色度向上度、標準不透明度向上度を測定することにより、本発明の抄紙用紙質向上剤は容易に特定される。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明で定義する離水度が4%以上となる化合物は、パルプスラリー中に添加されパルプに定着すると、パルプ表面を疎水化するので、パルプと水溶液の界面張力が増大し、抄紙時パルプ間に空隙が多くなり、嵩高いパルプシートが得られたり、光学的にも反射率が大きくなることにより、白色度や不透明度が向上したパルプシートが得られるものと考えられる。また、前記化合物の少量添加時のようにパルプ表面の一部しか疎水化されず、パルプ間の空隙が増大せず、嵩高性の発現が少ない場合でも、パルプ間の水素結合数が減少することでパルプ表面積が増大し、光学的に反射率が大きくなり、白色度や不透明度の向上が発現するものと考えられる。なお、白色度は明度(L値)とb値から算出され、L値が大きいほどb値が小さいほど大きくなるが、本発明による白色度向上効果はL値が増大することにより起こると考えられる。従来、パルプ表面の疎水性と嵩高性及び光学的特性との関係については知られていなかったが、本発明者はこの両者に相関があることを見出した。更に上記で規定する離水度が4%以上、好ましくは5%以上となる化合物を用いた場合に、少量添加でも嵩、白色度、不透明度が向上したパルプシートが得られることを見出した。なお、パルプシートとはJIS P 0001に記す紙及び板紙を総称していう。

【0014】本発明の離水度が4%以上となる化合物は、本発明で定義する(i)標準嵩向上度が 0.02 g/cm^3 以上、好ましくは 0.025 g/cm^3 以上、更に好ましくは 0.03

7

g/cm³以上、(ii) 標準白色度向上度が0.5ポイント以上、好ましくは0.7ポイント以上、更に好ましくは0.9ポイント以上、及び(iii) 標準不透明度向上度が0.5ポイント以上、好ましくは0.7ポイント以上、更に好ましくは0.9ポイント以上の(i)～(iii)の何れか2つ以上を満たすものであり、より好ましくは3つを満たす化合物である。

【0015】本発明において、離水度が4%以上となる化合物は、パルプ表面に吸着するための親水基とパルプ表面を疎水化するための疎水基を有する有機化合物が好ましく、(A)オルガノシロキサン、(B)グリセリルエーテル、(C)アミド、(D)アミン、(E)アミン酸塩、(F)4級アンモニウム塩、(G)イミダゾール、(H)多価アルコールと脂肪酸のエステル、及び(I)多価アルコールと脂肪酸のエステルであって、当該エステル1モル当たり平均で0モル超12モル未満の炭素数2～4のアルキレンオキサイド基を有するアルキレンオキサイド付加エステルからなる群から、選定することができる。

【0016】(A)オルガノシロキサンは、25℃の粘度が10～1,000,000mPa・sのメチルポリシロキサン、グリフ

(4)

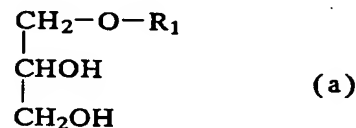
8

ルポリシロキサン共重合体、HLBが1～14のポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)メチルポリシロキサン共重合体等が挙げられる。

【0017】(B)グリセリルエーテルは下記一般式(a)で示される化合物等が挙げられる。

【0018】

【化1】

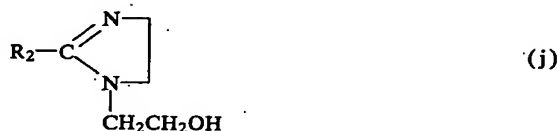
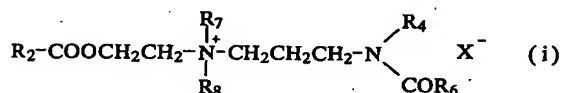
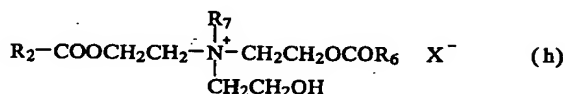
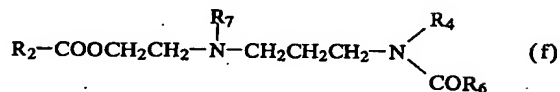
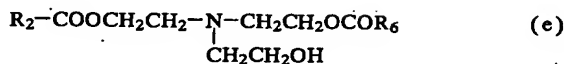
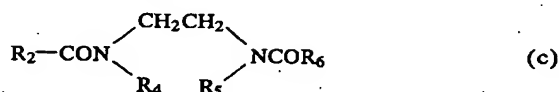


【0019】(式中、R₁は炭素数8～35のアルキル基、アルケニル基又はβ-ヒドロキシアルキル基である。)

(C)アミド、(D)アミン、(E)アミン酸塩、(F)4級アンモニウム塩、(G)イミダゾールは下記一般式(b)～(j)で示される化合物等が挙げられる。なお、アミン酸塩はイオン化したものも、イオン化していないものも含む。

【0020】

【化2】



【0021】〔式中、

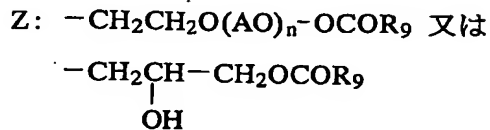
Y_1, Y_2 : 互いに同一又は相異なって、水素原子、 R_4 、 R_6C
 $O-$ 、 $-(AO)_n-COR_3$ 又は $-(AO)_n-H$

AO : 炭素数 2~4 のアルキレンオキサイド

Y_3 : 水素原子又は $-COR_6$

【0022】

〔化3〕



【0023】 R_1 : 前記一般式 (a) と同じ

R_2, R_3, R_6, R_9 : 炭素数 7~35 のアルキル基、アルケニル
 基又は β -ヒドロキシアルキル基

R_4, R_5 : 水素原子又は炭素数 1~3 のアルキル基

R_7, R_8 : 炭素数 1~3 のアルキル基

R_{10} : 水素原子又は R_9

n : 1~20 の数で平均モル数

X^- : 陰イオン〕

【0024】また、(H)、(I) の化合物を構成する多価アル
 コールは、エーテル基を含んでもよい総炭素数 2
 ~24 の 2~14 価アルコールが好ましく、2~8 価アルコ
 ールがより好ましく、3~6 価アルコールが特に好まし
 い。2 価アルコールとしては、エーテル基を含んでも
 よい総炭素数 2~10 のもの、例えばプロピレングリコ
 ール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、
 ジブチレングリコール、エチレングリコール、ジエチ
 レングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられ
 る。3 価以上のアルコールとしては、エーテル基を有し
 てもよい総炭素数 3~24 のアルコールで、1 分子中
 の総水酸基数/総炭素数=0.4~1 であるもの、例えば
 グリセリン、ポリグリセリン (平均縮合度 2~5)、ペ
 ンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、アラ
 ビトール、ソルビトール、スタキオース、エリトリット、
 アラビット、マンニット、グルコース、ショ糖等が挙げ
 られる。より好ましくはエチレングリコール、ジエチ
 レングリコール、プロピレングリコール、エーテル基を有
 していてもよい総炭素数 3~12 のアルコールで、1 分子
 中の水酸基数/総炭素数=0.5~1 である 3 価以上のアル
 コールである。特に好ましくはグリセリン、ポリグリ
 セリン (平均縮合度 2~4)、ペンタエリスリトールで
 ある。

【0025】また、これらのエステルを構成する脂肪酸
 は、炭素数 1~24、好ましくは炭素数 10~22 の脂肪酸が
 挙げられ、飽和、不飽和、直鎖、分岐鎖の何れでもよ
 く、特に直鎖脂肪酸が好ましい。更に好ましくは、ラウ
 リン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、
 ベヘン酸、オレイン酸である。特にステアリン酸が好ま
 しい。

【0026】これらのエステルは、公知のエステル化反
 応及びアルキレンオキサイド付加反応を行うことで得る
 ことができる。例えば、脂肪酸と多価アルコールの混合
 物に要すればエステル化触媒を添加し、150~250℃で反
 応させることによりエステルが得られ、更にアルカリ触
 媒等の存在下に炭素数 2~4 のアルキレンオキサイドを
 付加することにより、アルキレンオキサイド付加エステ
 ルが得られる。また、脂肪酸あるいは多価アルコールに
 アルキレンオキサイドを付加後、エステル化してもよ
 い。更に脂肪酸にアルキレンオキサイド付加のみを行っ
 て得られる場合もある。

【0027】このエステルのエステル平均置換度は、好
 ましくは 1 モルの多価アルコール当たり、アルコール中
 の OH が 10~95 当量%置換されたものであり、特に好まし
 くは 1 モルの多価アルコール当たり 1~2 モルのエステ
 ル基を有するものである。

【0028】アルキレンオキサイド付加エステルを用い
 る場合、 AO の付加モル数は、エステル 1 モル当たり平均
 で 0 モル超 12 モル未満であり、0.1~6 モルが好まし
 い。なお、エチレングリコール等のように AO 基となり得
 る多価アルコールを使用した場合には、それらも

AO 基の数に算入する。アルキレンオキサイドはエチレ
 ンオキサイド (以後、 EO という)、プロピレンオキサイド
 (以後、 PO という) が好ましい。これらは EO 、 PO の単独
 あるいは EO と PO の混合の何れでもよい。本発明では、 AO
 基を含まない多価アルコールと脂肪酸のエステルを用い
 ることが特に好ましい。

【0029】本発明の抄紙用紙質向上剤は、液体品はそ
 のままで添加してもよいが、固体品は粉碎後あるいは加
 熱溶融して又は水等で希釈して添加してもよい。また、
 要すればノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性系
 の界面活性剤を、抄紙用紙質向上剤の乳化剤もしくは分
 散剤として使用してもかまわない。好ましくはアニオン
 界面活性剤又はカチオン界面活性剤界面活性剤であり、
 更に好ましくは、下記のものである。

・高級脂肪酸塩

例えばステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ミ
 リスチン酸、ラウリン酸、ロジン酸及びトール油脂脂肪酸の
 ナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩等。

・高級アルコール硫酸エステル塩

例えばラウリル硫酸エステル、ミリスチル硫酸エステ
 ル、パルミチル硫酸エステル、ステアリル硫酸エステル
 及びオレイル硫酸エステルのナトリウム塩、カリウム
 塩、及びアンモニウム塩。

・アルキルベンゼンスルホン酸塩

例えば直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及
 び分岐鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等。

・スルホコハク酸ジエステル塩

例えばスルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステ
 ルナトリウム塩、スルホコハク酸ジイソトリデシルエス

11

ルナトリウム塩及びスルホコハク酸ジシクロヘキシルスルホコハク酸等。

- ・ナフタレンスルホン酸塩-ホルムアルデヒド縮合物
- ・ポリカルボン酸塩

例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸及びポリマレイン酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩及びアンモニウム塩、あるいはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及びスチレンの群から選ばれる2種以上からなる共重合物のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩及びアンモニウム塩等。

- ・第4級アンモニウム塩

ラウリルトリメチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウム及びジステアリルジメチルアンモニウムの塩酸塩等。

【0030】その際の本発明の抄紙用紙質向上剤と界面活性剤との比率は、本発明の抄紙用紙質向上剤/界面活性剤=99.9/0.1~70/30(重量比)、好ましくは99.8/0.2~80/20である。

【0031】本発明の抄紙用紙質向上剤は、サーモメカニカルパルプ(TMP)等の機械パルプ、LBKP等の化学パルプ等のヴァージンパルプ、古紙パルプ等のパルプ原料に広く適用できる。古紙パルプを配合する場合は、その配合量は原料パルプ中10重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましい。

【0032】本発明の抄紙用紙質向上剤は、抄紙工程以前の何れかにおいて添加される(内添)。その添加場所としては、パルプ原料の稀薄液が金網上を進む間に濾水されて紙層を形成する抄紙工程以前で、バルパーやリファイナー等の離解機や叩解機、マシンチェストやヘッドボックスや白水タンク等のタンク、あるいはこれらの設備と接続された配管中に添加してもよいが、リファイナー、マシンチェスト、ヘッドボックスで添加する等、均一にパルプ原料にブレンドできる場所が望ましい。本発明の抄紙用紙質向上剤は、パルプ原料に添加後、そのまま抄紙されパルプシート中に大部分残存することが好ましい。

【0033】なお、抄紙時にはサイズ剤、填料、歩留り向上剤、濾水性向上剤、紙力向上剤等を添加してもよ

12

い。特に、本発明の抄紙用紙質向上剤がその機能を発現するためには、パルプに定着することが重要であり、そのために定着を促進する剤を添加することが好ましい。定着を促進する剤としては、硫酸アルミニウム、カチオン化デンプン、アクリルアミド基を有する化合物、ポリエチレンイミン等が挙げられる。定着を促進する剤の添加量はパルプ原料100重量部に対して0.01~5重量部が好ましい。

【0034】本発明の抄紙用紙質向上剤は、パルプ原料100重量部に対して0.01~5重量部の添加、特に0.1~2重量部の少量添加でも嵩高効果、白色度又は不透明度等の光学的特性のうち少なくとも2つが向上する。

【0035】本発明の抄紙用紙質向上剤となる化合物は、抄紙用嵩向上剤、抄紙用白色度向上剤、抄紙用不透明度向上剤として用いることができる。

【0036】本発明の抄紙用紙質向上剤を用いて得られたパルプシートは、無添加シートに比べて、嵩高さの指標である緊度が0.02g/cm³以上、好ましくは0.03g/cm³以上低いことが好ましく、白色度は0.5ポイント以上、好ましくは0.7ポイント以上高いことが好ましく、不透明度は0.5ポイント以上、好ましくは0.7ポイント以上高いことが好ましい。

【0037】また、本発明の抄紙用紙質向上剤を用いて得られたパルプシートは、紙パルプ技術便覧(紙パルプ技術協会発行、455~460頁、1992年)に記載された品目分類の中の新聞巻取紙、印刷・情報用紙、包装用紙等の紙、又は板紙に好適に用いられる。

【0038】

【実施例】例中、特記しない限り「部」は重量部であり、「%」は重量%である。

【0039】〔抄紙用紙質向上剤〕表1~6に抄紙用紙質向上剤として用いた化合物とその離水度、標準嵩向上度、標準白色度向上度及び標準不透明度向上度を示した。なお、離水度の測定時にはアドバンテック東洋(株)生産用ろ紙No.26(直径185mm、坪量320g/m²)を用いた。

【0040】

【表1】

化合物 No.	化合物名	離水度 (%)	標準 濁向上度 (g/cm^3)	標準 白色度 向上度 (ポイント)	標準 不透明度 向上度 (ポイント)
A-1	メチルポリシロキサン (信越シリコン KF96A-10)	5.2	0.020	0.9	0.8
A-2	メチルポリシロキサン (信越シリコン KF96A-1000)	5.9	0.025	1.0	0.9
A-3	高重合メチルポリシロキサン (信越シリコン F96H-10万)	6.0	0.025	1.3	1.2
A-4	ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共 重合体 (信越シリコン KF353A)	6.3	0.026	1.6	1.2
A-5	ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共 重合体 (信越シリコン KF945A)	7.7	0.030	1.4	1.4
A-6	ポリ(オキシエチレンオキシプロピレン)メ チルポリシロキサン共重合体 (信越シリコン KF6012)	7.0	0.024	1.0	1.1

【0041】

【表2】

【0042】

【表3】

化合物 No.	式(a)中 の R_1	離水度 (%)	標準 濁向上度 (g/cm^3)	標準 白色度 向上度 (ポイント)	標準 不透明度 向上度 (ポイント)
B-1	C_8H_{17}	5.6	0.026	1.2	1.0
B-2	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	6.6	0.028	1.5	1.1
B-3	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}$	6.1	0.029	1.2	1.0
B-4	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	5.3	0.022	1.0	0.8

30

化合物 No.	一般式及び式中の構造		離水度 (%)	標準濁向上度 (g/cm^3)	標準白色度向上度 (ポイント)	標準不透明度向上度 (ポイント)
C-1	(b)	$R_2=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ $Y_1=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $Y_2=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}$	5.9	0.022	1.2	0.9
C-2	(b)	$R_2=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ $Y_1=Y_2=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	6.9	0.020	0.8	0.9
C-3	(c)	$R_2=R_6=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ $R_4=R_5=\text{H}$	6.6	0.024	1.1	1.3
C-4	(d)	$R_1=\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ $Y_3=\text{COC}_{15}\text{H}_{31}$	5.7	0.026	1.2	1.5
C-5	(d)	$R_1=\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ $Y_3=\text{H}$	5.4	0.025	1.1	1.6
C-6	(g)	$R_2=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ $R_{10}=\text{H}$ $Z=(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6-\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}$	6.4	0.026	1.3	1.4
C-7	(g)	$R_2=\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ $R_{10}=\text{H}$ $Z=\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}$	6.2	0.030	1.4	1.2
C-8	(h)	$R_2=R_6=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ $X^-=\text{CH}_3\text{COO}^-$ $R_7=\text{CH}_3$	6.0	0.024	1.3	1.1
C-9	(i)	$R_2=R_6=\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ $R_4=\text{H}$ $R_7=R_8=\text{CH}_3$ $X^-=\text{CH}_3\text{COO}^-$	5.5	0.023	1.2	0.7
C-10	(j)	$R_2=\text{C}_{17}\text{H}_{33}$	5.3	0.022	1.2	1.2

【0043】

【表4】

化合物 No.	化 合 物 名	離水度 (%)	標準 嵩向上度 (g/cm ³)	標準 白色度 向上度 (ポイント)	標準 不透明度 向上度 (ポイント)
D-1	ステアリン酸モノグリセライド	5.7	0.026	1.5	1.0
D-2	ペンタエリスリトールモノオレート	6.3	0.023	1.2	1.2
D-3	ソルビタンセスキオレート	5.4	0.023	1.3	1.4
D-4	ソルビトールトリ라우レート	5.5	0.025	1.3	1.3
D-5	サッカロースモノオレート	6.2	0.023	1.2	0.9
D-6	エチレングリコールモノオレート EO1モル付加物	5.6	0.026	1.6	1.5
D-7	ラウリン酸モノグリセライド PO 0.4モル付加物	6.0	0.022	1.0	0.9
D-8	キシリトールモノステアレート PO2モル付加物	5.3	0.022	0.8	1.0
D-9	マンニトールセスキオレート EO6モルPO4モルブロック付加物	5.8	0.021	0.9	0.8
D-10	ジエチレングリコールモノデシレート EO2モルPO5モルランダム付加物	5.2	0.020	1.0	0.8
D-11	ソルビタントリステアレート	5.1	0.012	0.8	0.7
D-12	ペンタエリスリトールステアレート (エステル平均置換度45当量%)	5.2	0.028	1.4	1.6

【0044】

【表5】

化合物 No.	化合物名	離水度 (%)	標準 嵩向上度 (g/cm ³)	標準 白色度 向上度 (ポイント)	標準 不透明度 向上度 (ポイント)
E-1	ロジンソープ (ハリマ化成 S-30)	0.2	0.005	0.3	0.3
E-2	アルキルケテンダイマー (荒川化学 SKS-293F)	0.5	0.006	0.0	0.2
E-3	無水アルケニルコハク酸	0.3	0.003	0.1	-0.3
E-4	C _{12~13} のオキソアルコール	2.5	0.010	0.0	0.1
E-5	ラウリルアルコールEO6モ ル付加物	2.7	0.011	0.3	0.1
E-6	ポリアクリルアミド (荒川化学 ホリスロン356)	1.0	0.000	-0.1	0.1
E-7	硬化ヒマシ油	1.8	0.004	0.1	0.0
E-8	市販品嵩高剤「ハイボリューム P リキッド」(脂肪酸ポリアミドポリアミ ン型、バイエル社製)	2.6	0.012	0.2	0.3

【0045】

【表6】

化合物 No.	離水度 (%)	標準 嵩向上度 (g/cm ³)	標準 白色度 向上度 (ポイント)	標準 不透明度 向上度 (ポイント)
F-1	5.6	0.028	1.6	1.1
F-2	5.8	0.026	1.3	1.3

【0046】F-1：ペンタエリスリトールステアレート（エステル平均置換度45当量%）4.5gとドデシル硫酸ナトリウム0.5gとを、70℃の温水95g中に添加し、攪拌均一化した後、1時間25℃で放置して調製した有効分5%の分散液。

【0047】F-2：ペンタエリスリトールステアレート（エステル平均置換度45当量%）4.0gとセチルトリメチルアンモニウム塩酸塩1.0gとを、70℃の温水95g中に添加し、攪拌均一化した後、1時間25℃で放置して調製した有効分5%の分散液。

【0048】〔パルプ原料〕パルプ原料としては下記に示される古紙パルプ及びヴァージンパルプを用いた。＜古紙パルプ＞古紙パルプは市中回収された原料古紙（新聞紙／チラシ＝70／30%）100部に対し、60℃の温水及び水酸化ナトリウム1部、珪酸ソーダ3部、30%過酸化水素水3部、脱墨剤として、牛脂／グリセリン（1／1重量比）EOP0ブロック付加物（平均付加モル数＝E070モル、P010モル）0.3部を加え、離解後フロテーション処理、水洗、濃度調整を行い得た1%の脱墨パルプスラリーを用いた。このもののカナダ標準濾水度（JIS P 8121）は220mLであった。

【0049】＜ヴァージンパルプ＞

・化学パルプ：LBKP（広葉樹晒パルプ）を、25℃で叩解機にて離解、叩解して1%のLBKPスラリーとしたものを用いた。このもののカナダ標準濾水度（JIS P 8

121)は420mLであった。

・機械パルプ：TMP（サーモメカニカルパルプ）を90℃の温水で離解して1%のTMPスラリーとしたものを用いた。このもののカナダ標準濾水度（JIS P 8121）は100mLであった。

【0050】〔抄紙方法-1〕古紙パルプスラリー及びLBKPパルプスラリーをそれぞれ抄紙後のシートのパルプの坪量が60g/m²になるように量り取ってから硫酸アルミニウムでpHを4.5に調整した。次いで表1～6に示す種々の抄紙用紙質向上剤をパルプ100部当たり0.5部添加し、角型タッピ抄紙機にて80メッシュワイヤー（面積200cm²）で抄紙しシートを得た。抄紙後のシートは、3.5kg/cm²で2分間プレス機にてプレスし、鏡面ドライヤーを用い105℃で1分間乾燥した。乾燥されたシートを20℃、湿度65%の条件で1日間調湿してから紙の緊度、白色度及び不透明度を以下の方法で測定した。測定値は10回の平均値である。結果を表7、8に示す。

【0051】＜評価項目・方法＞

・緊度

20 調湿されたシートの坪量（g/m²）と厚み（mm）を測定し、下記計算式により緊度（g/cm³）を求めた。

緊度＝（坪量）／（厚み）×0.001

緊度は小さいほど嵩が高く、また緊度の0.02の差は有意差として十分に認識されるものである。

・白色度

JIS P 8123ハンター白色度による。白色度の0.5ポイントの差は有意差として十分に認識されるものである。

・不透明度

30 JIS P 8138A法による。不透明度の0.5ポイントの差は有意差として十分に認識されるものである。

【0052】

〔表7〕

		化合物 No.	古 紙 パ ル プ			LBKP		
			緊 度 (g/cm ³)	白色度 (%)	不透明度 (%)	緊 度 (g/cm ³)	白色度 (%)	不透明度 (%)
実 施 例	1	A-1	0.355	53.5	90.9	0.393	82.3	83.3
	2	A-2	0.354	53.8	91.1	0.390	82.5	83.4
	3	A-3	0.347	53.9	91.3	0.389	82.7	83.7
	4	A-4	0.344	54.2	91.3	0.388	82.9	83.7
	5	A-5	0.340	54.4	91.5	0.382	83.1	84.1
	6	A-6	0.349	54.0	91.3	0.389	82.7	83.7
	7	B-1	0.346	53.9	91.1	0.387	82.6	83.6
	8	B-2	0.340	54.2	91.7	0.385	82.8	83.6
	9	B-3	0.341	54.1	91.6	0.385	82.9	83.5
	10	B-4	0.345	54.3	91.5	0.391	82.5	83.2
	11	C-1	0.350	53.7	91.2	0.392	82.4	83.3
	12	C-2	0.347	53.8	91.0	0.393	82.5	83.2
	13	C-3	0.342	54.3	91.8	0.387	82.7	83.6
	14	C-4	0.343	54.1	91.7	0.388	82.4	83.9
	15	C-5	0.344	54.0	91.4	0.386	82.3	83.9
	16	C-6	0.342	54.0	91.3	0.388	82.6	83.6
	17	C-7	0.341	54.1	91.8	0.381	83.1	84.4
	18	C-8	0.345	53.7	91.5	0.389	82.7	83.8
	19	C-9	0.348	53.5	91.3	0.389	82.8	83.5
	20	C-10	0.352	53.5	91.0	0.391	82.3	83.1
	21	D-1	0.343	54.3	91.7	0.386	82.7	83.9
	22	D-2	0.340	54.5	91.7	0.383	82.7	84.0
	23	D-3	0.349	54.0	91.2	0.389	82.4	83.6
	24	D-4	0.349	54.2	91.4	0.388	82.5	83.7
	25	D-5	0.341	54.5	91.5	0.386	82.9	83.7
	26	D-6	0.352	53.9	91.0	0.390	82.3	83.5
	27	D-7	0.345	54.1	91.2	0.388	82.5	83.7
	28	D-8	0.351	53.6	90.9	0.393	82.2	83.4
	29	D-9	0.347	54.2	91.4	0.390	82.5	83.5
	30	D-10	0.354	53.5	90.8	0.395	82.1	83.3
	31	D-11	0.359	53.6	90.7	0.406	82.2	82.7
	32	D-12	0.339	55.3	92.0	0.380	83.2	83.8
	33	F-1	0.342	55.1	91.8	0.380	82.9	84.0
	34	F-2	0.345	54.8	91.7	0.382	82.8	83.8

【0053】

【表8】

		化合物 No.	古紙パルプ			LBKP		
			緊 度 (g/cm^3)	白色度 (%)	不透明度 (%)	緊 度 (g/cm^3)	白色度 (%)	不透明度 (%)
比 較 例	1	E-1	0.373	52.7	90.1	0.411	81.6	82.2
	2	E-2	0.370	52.6	90.3	0.410	81.3	82.1
	3	E-3	0.372	52.4	90.1	0.418	81.4	81.7
	4	E-4	0.366	52.9	90.7	0.410	81.5	82.1
	5	E-5	0.360	53.3	90.8	0.407	81.8	82.2
	6	E-6	0.375	52.7	90.4	0.413	81.1	81.8
	7	E-7	0.377	52.9	90.1	0.411	81.6	81.7
	8	E-8	0.371	52.9	90.5	0.412	81.4	81.9
	9	ブランク	0.376	52.8	90.3	0.416	81.3	81.9

【0054】【抄紙方法-2】古紙パルプスラリー及び 50 LBKPパルプスラリーをそれぞれ抄紙後のシートの坪

量が60g/m²になるように量り取ってから前記A-5、F-1、F-2又はE-1の抄紙用紙質向上剤をパルプ100部当たり0.5部添加し、角型タッピ抄紙機にて80メッシュワイヤー（面積200cm²）で抄紙しシートを得た。抄紙後のシートは、3.5kg/cm²で2分間プレス機にてプレスし、鏡面ドライヤーを用い105℃で1分間乾燥した。乾燥された *

*シートを20℃、湿度65%の条件で1日間調湿してから紙の緊度、白色度及び不透明度を前記の方法で測定した。測定値は10回の平均値である。結果を表9に示した。

【0055】

【表9】

		化合物 No.	古紙パルプ			LBKP		
			緊 度 (g/cm ³)	白色度 (%)	不透明度 (%)	緊 度 (g/cm ³)	白色度 (%)	不透明度 (%)
実 施 例	34	A-5	0.342	54.3	91.1	0.385	82.2	83.1
	35	F-1	0.339	54.8	91.6	0.377	82.7	84.2
	36	F-2	0.335	55.0	91.9	0.374	83.0	84.4
比 較 例	10	E-1	0.368	52.9	90.8	0.411	80.9	82.3
	11	ブランク	0.366	53.0	90.5	0.408	81.2	82.1

【0056】〔抄紙方法-3〕古紙パルプスラリー及びTMPパルプスラリーを重量比で50/50で混合したパルプスラリーを用いて、抄紙用紙質向上剤をパルプ100部当たり0.3~0.8部添加し、抄紙方法-1に準じてシート※

※の調製及び各項目について評価した。結果を表10に示した。

【0057】

【表10】

		化合物 No.	添加量 (対パルプ重量%)	古紙パルプ/TMP=50/50		
				緊 度 (g/cm ³)	白色度 (%)	不透明度 (%)
実 施 例	37	A-5	0.3	0.345	54.7	90.3
	38		0.5	0.330	55.2	90.6
	39		0.8	0.328	55.9	90.8
	40	B-3	0.3	0.344	54.9	90.4
	41		0.5	0.329	55.6	90.7
	42		0.8	0.320	56.0	91.1
	43	F-1	0.3	0.335	55.0	90.6
	44		0.5	0.325	55.8	91.2
	45		0.8	0.318	56.3	91.5
比較 例	12	ブランク	—	0.356	54.1	89.8

【0058】表7~10より、本発明の抄紙用紙質向上剤によれば、古紙パルプ、ヴァージンパルプ（LBKP）、古紙パルプとヴァージンパルプ（TMP）との混合パルプの何れにおいても、嵩、白色度、不透明度が向上したパルプシートが得られることがわかる。また、実施例31（標準白色度向上度及び標準不透明度向上度を満たす化合物を用いた例）、実施例37と実施例40（抄紙用紙質向上剤の添加量が0.3%対パルプの例）では、白色

度及び不透明度が向上したパルプシートが得られた。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、少量添加でも紙の軽量化と古紙パルプの増配合で要望される嵩向上、白色度向上や不透明度向上等の少なくとも2つを達成する抄紙用紙質向上剤が提供される。また、本発明の抄紙用紙質向上剤によれば、嵩、白色度、不透明度が向上したパルプシートを得ることができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 ▲高▼橋 広通
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社
研究所内

(56) 参考文献 特開 平11-269799 (J P, A)
 特開 平11-200283 (J P, A)
 特開 平11-200285 (J P, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. ⁷, D B 名)
D21H 11/00 - 27/42

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.